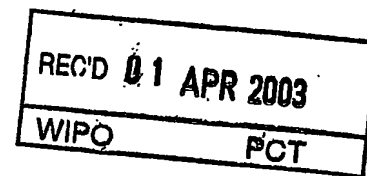


Rec'd PCT/PTO 21 JUL 2004

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
NATIONAL BOARD OF PATENTS AND REGISTRATION

PCT/FI 03/00073 #2

Helsinki 27.2.2003



ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant

Valtion teknillinen tutkimuskeskus  
Espoo

Patenttihakemus nro  
Patent application no

20020163

Tekemispäivä  
Filing date

29.01.2002

Kansainvälinen luokka  
International class

C08B

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä selluloosakarbamaatin valmistamiseksi"

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

*Marketta Tehikoski*

Marketta Tehikoski  
Apulaistarkastaja

Maksu 50 €  
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500  
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Telefax: 09 6939 5328  
Telefax: + 358 9 6939 5328

1 21

**MFNETFILMÄ SELLULOOSAKARBAMAATIN VALMISTAMISEKSI****Tekniikan ala**

- 5      Keksintö kohdistuu menetelmään selluloosakarbamaatin (CCA) valmistamiseksi, jossa menetelmässä selluloosan annetaan reagoida alkalointiaineen ja urean kanssa.

- 10     Karbamaattiselluloosaa voidaan edelleen käyttää alkaaliliuoksena, kuten viskoosiselluloosaa, esimorkiksi kuitujen ja kalvojen valmistukseen ja paperituotteitten lujittamiseen, regeneroimalla liuos takaisin sellukuiduiksi kuten viskoosiprosessissa tehdään. Toinen mahdollisuus on käyttää se suoraan karbamaattikuituina tai -kalvoina.

15     **Tekniikan tausta**

- 20     Kuitujen ja kalvojen valmistaminen selluloosasta viskoosiprosessilla on ollut tunnettua jo yli sata vuotta. Edelleen tänä päivänäkin lähes kaikki selluloosapohjainen kuitu valmistetaan viskoosimenetelmällä. Se on tunnettu menetelmä, jolla erilaisia lopputuotteen ominaisuuksia saavutetaan muuttamalla materiaali- ja prosessiparametreja. Viskoosimenetelmään liittyy kuitenkin merkittäviä epäkohtia: kehrulioksen valmistamiseen kuuluu työläitä vaiheita, liuottamiseen käytettävä rikkihiili on myrkyllistä, herkästi syttyvää ja palavaa ja sen talteenotto on hankalaa. Osa rikkihiilestä hajoo lisäksi rikkivedyksi, joka on samoin myrkyllinen ja räjähtävä. Lisäksi viskoosiliuos on epästabiili tuote, joten sitä ei voida varastoida välituotteena, vaan kaikki valmistuksen vaiheet täytyy tehdä viiveellä alusta loppuun pitämällä massan lämpötila matalana.

- 30     Tunnetaan useita yrityksiä korvata viskoosimenetelmä ympäristöystävällisemmällä menetelmällä. Lupaavin on ollut selluloosan muuntaminen selluloosakarbamaatiksi urean avulla (kts. esim. D. Klemm et al, Comprehensive Cellulose Chemistry, Wile-VCH 1998). Tämä menetelmä on kuitenkin ilmeisistä eduistaan ja useista tunnetuista yrityksistä huolimatta jäänyt laboratoriomittakaava-asteelle. Syinä ovat olleet ongelmat tuotteen homogeenisuudessa, käytettyjen orgaanisten
- 35

## 2

väliaineiden (esim hiillivety) tai/ja liuottimien (tavallisesti ammoniakki) talteenotossa ja jäämissä, lopputuottoiton (lähinnä kuitujen) enintään tyydyttävissä ominaisuuksissa ja kehitettyjen menetelmien käyttö-kustannuksissa.

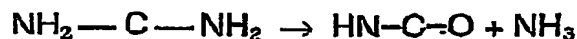
5

Tunnetut yritykset menetelmäksi karbamaattisollun valmistamiseksi ovat perustuneet selluarkkien liottamiseen alkaaliliuoksessa (merse-  
rointi), johon on lisätty joissakin tapauksissa ammoniakia ja/tai muita  
liuottimia tai kiihdyttäjiä. Merseeroinnin jälkeen puristamalla osin  
10 kuivattu massa käsitellään urealiuoksessa, johon on saatettu lisätä  
alkalointiainetta, tavallisesti myös ammoniakia ja mahdollisia liuottimia  
tai suoloja. Lopuksi urean ja sellun välinen reaktio suoritetaan uunissa  
noin 130 °C lämpötilassa. Menetelmät ovat vaatineet parasta  
viskossisellua, jonka DP-tasoa on laskettu esimerkiksi pitkäaikaisella  
15 kypsytyksellä merseerointiliuoksessa tai etukäteen tehdyllä  
säteilytyksellä. Esimerkkejä edellä kuvatuista prosesseista on esitetty  
patenteissa FI 61033, EP 0 402 606 ja WO 00/08060.

Eräs ensimmäisiä yrityksiä selluloosakarbamaatin valmistamiseksi on  
20 esitelty US-patentissa 2 134 825. Siinä käytetään urean ja natrium-  
hydroksidin vesiliuosta, johon sellu ensin imeytetään. Imeytyksen, sei-  
sotuksen ja puristuksen jälkeen massa kuivataan ja lämmitetään  
uunissa selluloosan ja urean välisen reaktion saavuttamiseksi.  
Patentissa esitellään joukko kemikaaleja, joilla pyritään parantamaan  
25 imeytystä ja pienentämään liuoksen geeliytymistäipumista. Patentin  
pohjalta tehdyt massat ovat olleet kuitenkin ainoastaan osin liukoisia  
niin, että liuokseen jää runsaasti reagoimatonta kuitua, joka tukkii  
kehräyssuuttimen. Syynä tähän lienee substituuttion epätasaisuus.

30 Selluloosakarbamaatti on alkaaliliukoinen substituutioasteessa 0,2–0,3.  
Selluloosakarbamaatin muodostus alkaa, kun selluloosan ja urean  
seosta lämmitetään yli jälkimmäisen sulamispisteen (133 °C).  
Kuumennettaessa ureaa hajoaa isosyaanihapoksi ja ammoniakiksi  
seuraavan reaktiokaavan mukaan:

35



## 3

Isosyaanihappo on hyvin reaktiivinen ja se muodostaa selluloosan hydroksiryhmien kanssa karbamaattoja seuraavasti:



5

Sivureaktiona voi esiintyä urean ja isosyaanihapon reaktio biureetiksi tai syanuurihapon ja muiden isosyaanihapon polymerointituotteiden muodostuminen.

10 **Keksinnön yleinen kuvaus**

Keksinnön tarkoituksena on lähteä mainitun US-patentin 2 134 825 lähtökohdista, mutta poistaa uudella käsittelytekniikalla tuotteen laatuun liittyvät ongelmat ja antaa useita parametreja lopputuotteen ominaisuuksien hallintaan. Keksinnön tarkoituksena on myös esittää menetelmä, jonka ansiosta laadukkaita luoksia ja valmiita lopputuotteita voidaan tehdä myös lähtien tavanomaisesta ja edullisesta puusellusta, jonka DP-taso on huomattavasti korkeampi kuin liukosellun. Näiden tarkoitusten toteuttamiseksi keksinnölle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksessa 1. Keksinnön mukaisessa menetelmässä selluloosan annetaan reagoida alkalointiaineen ja urean kanssa korkeassa kuiva-ainepitoisuudessa ja ilman orgaanista liuotinta tai muita apuaineita. Menetelmässä kemikaalien tunkeutuminen kuituun, massan homogenisointi, sellun kitelsyyden alentaminen, tuotteen DP-säätö ja osin myös reaktio aiheutetaan mekaanisella muokkauksella. Reaktio viedään loppuun uunissa. Muissa vaatimuksissa esitetään keksinnön eräitä edullisia suoritusmuotoja.

30 Keksinnön mukaisessa menetelmässä alkalointiaineen ja urean tunkeutumista selluloosaan voidaan edistää muokkauslaitteessa. Muokkauksen alaisena kuitukimput hajotetaan, kuidun huokokset avautuvat ja neste tunkeutuu kuidun sisään. Alkalointiaine toimii kuidun aktivoijana ja auttaa urean tunkeutumista. Mekaaninen muokkaus toimii myös massa-kemikaaliseoksen homogenisoijana. Muokkauslaite on erityisesti seulapuristin, telasekoitin tai ekstruudori. Reaktio suoritetaan seoksessa jossa on nestettä. Sen määrä seuksesta on esimerkiksi alle

## 4

40 %, edullisesti alle 30 %, parhaiten alle 25 % ja kaikkein parhaiten alle 22 %. Nestoestä osimerkiksi yli 50 %, edullisesti yli 70 %, parhaiten yli 90 % ja kalkkelyn parhaiten olennaisesti kaikki on vettä. Selluloosana voidaan käyttää esimerkiksi puuselluloosaa, liukosellua tai lintteriä. Lähtöaineselluloosa on edullisesti hienojauhettua selluloosaa (partikkelikoko esim. alle 0,7 mm).

Muokkauslaite on mekaaninen muokkauslaite, jossa seosta puristetaan, hierretään ja venytetään useita kertoja. Erityisesti muokkauslaite voi olla seulapuristin, jatkuvatoiminen telasekoitin tai ekstruuderil. Muokkauksen aikana muodostuvan ja/tai systeemiin tuotavan ulkopuolisen lämpöenergian ansiosta seoksen lämpötila voidaan nostaa sille tasolle, että myös varsinainen reaktio voidaan aloittaa ja suorittaa ainakin osittain jo muokkauslaitteessa.

Alkalointiaine voi olla erityisesti alkalimetallihydroksidi, kuten natriumhydroksidi. Alkalointiaine voidaan lisätä reaktioseokseen esimerkiksi vesiliuoksena ja/tai kuivana. Alkalointiaine voidaan lisätä ennen ureaa, tai osittain tai kokonaan samanaikaisesti urean kanssa. Urea voidaan lisätä kuivana ja/tai vesiliuoksena. Jotta urean määrä reaktioseoksessa ja reaktioseoksen vesipitoisuus saadaan oikeaksi, on edullista lisätä osa ureasta vesiliuoksena ja osa kiinteänä. Nestemäisten aineiden annostelut voidaan tehdä sumumaisessa muodossa esisekoituslaitteessa, esimerkiksi leijupetisekoittimessa, minkä jälkeen suoritetaan reaktio muokkauslaitteessa.

Keksinnön erään piirteen mukaan muokkauslaite on seulapuristin tai telasekoitin, jotka ovat varmatoimisia ja joilla lukkeutumisen ei tapahdu niin helposti kuin ekstruudereilla.

Seulapuristimessa massa puristetaan kanavien läpi. Puristamiseen käytetään tavallisesti pyöriviä teloja. Puristusleho riippuu kanavien halkaisijasta ja pituudesta, kanavien lukumäärästä pinta-alaa kohti sekä kanavamatriisin päällä olevaan massaan kohdistuvasta puristuspaineesta. Tällaisia laitteistoja on erilaisia. Kanavamatriisi voi olla pyörivä sijoitettuna kiinteälle akselille sijoitetun puristustelan alapuolelle. Teloja voi olla useampiakin. Puristustelat voivat olla myös sylinteri-

## 5

mäisen pyörivän matriisin sisäpuolella. Matriisia tai teloja voidaan haluttaessa lämmittää tai jäähdyttää.

- 5 Telasekoittimessa on kaksi vastakkain pyörivää telaa. Sekoitettava massa syötetään telojen muodostamaan nippiin, jossa massa tarttuu matoksi toisen telan pinnalle ja puristuu nipissä useita kertoja. Jatku-  
vatoimisessa telasekoittimessa massa syötetään nipin toiseen päähän, ja matto kulkeutuu nipin vastakkaiseen päähän. Kulkeutumisen edis-  
tämiseksi teloilla voi olla matalia ruuviuria tai -harjoja, telat voivat olla  
10 poistopäähän päin kallistettuja tai telojen välillä on nopeusero. Telojen pintamateriaali on valittu siten, että massa tarttuu yhtenäiseksi matoksi haluttuun telaan. Toista tai kumpaakin telaa voidaan tarvittaessa läm-  
mittää tai jäähdyttää.
- 15 Keksinnön erään piirteen mukaan massa ajetaan muokkauslaitteen läpi useita kertoja, esimerkiksi 2-10, kuten 4-6 kertaa. Tähän voi liittyä seulapuristimen kohdalla seulalevyn vaihto jonkin puristuskerran jäl-  
keen tai kahden erilaisen puristimen käyttämistä peräkkäin.
- 20 Keksinnön erään piirteen mukaan kokonaismuokkaus aika on alle 30 min, edullisesti alle 20 min, parhaiten alle 15 min, kaikkein parhaiten alle 10 min. Esisekoitus aika on esimerkiksi alle 30 min, parhaiten alle 15 min ja kaikkein parhaiten alle 10 min. Kuivaus- ja reaktio aika riippuu käytetystä lämpötilasta siten, että korkeammassa lämpötilassa aikaa  
25 voidaan lyhentää.
- 30 Keksinnön mukaisessa menetelmässä ei tarvita esimerkiksi ammoniakkia, orgaanisia liuottimia tai muita apuaineita. Keksintö soveltuu hyvin ammoniakkivapaaksi menetelmäksi, jossa ammoniakkia ei tuoda ulkopuolelta seokseen prosessin tehostamiseksi. Väliaineena tarvittava vesi saadaan systeemiin lisättävien kemikaalien mukana. Johtuen korkeasta kuiva-ainepitoisuudesta seos voidaan muokkauksen jälkeen siirtää suoraan reaktiovaiheeseen uuniin tai vastaavaan ilman välivaiheessa tehtyä kuivausta.
- 35

## Piirustusten kuvaus

Keksinnön eräitä suoritusmuotoja selostetaan seuraavassa yksityiskohtaisesti. Oheiset piirustukset kuuluvat osana selostukseen.

### 5 Piirustuksissa

kuva 1 esittää kolmena poikkileikkauksena erästä seulapuristinta, jossa keksinnön mukainen reaktio voidaan suorittaa, ja

10 kuva 2 esittää päältä ja sivulta erästä jatkuvatoimista telasekoitinta, jossa keksinnön mukainen reaktio voidaan suorittaa.

## Keksinnön eräiden suoritusmuotojen yksityiskohtainen kuvaus

15 Kuvion 1 mukaisessa seulapuristimessa 1 on kiinteään astiaan 2 sijoitettu käyttöakseli 3, jolle on kiinnitetty vaakasuora tela-akseli ja sen päihin on laakeroitu telat 4. Astian pohjana on seulalevymatriisi 5, jota vasten telat kierivät, kun käyttöakselia pyöritetään. Seulalevymatriisi on vaihdettavissa. Astian sivuseinät ja matriisi muodostavat vaipan, jonka  
20 läpi voidaan johtaa lämmönsiirtoainetta. Myös telat voidaan varustaa lämmönsiirtolaittein. Pyörivät telat puristavat astiaan syötetyn massan seulalevymatriisin reikien läpi, jolloin massa tiivistyy pelleteiksi. Puristusteho riippuu kanavien halkaisijasta ja pituudesta, kanavien lukumäärästä pinta-alaa kohti sekä telojen matriisiin päällä olevaan massaan kohdistamasta puristuspaineesta.

Kuvion 2 mukaisessa telasekoittimessa 6 on vierekkäin kaksi vastakkaisiin suuntiin pyörivää telaa: hierontotela 7 ja massatela 8. Puristettava materiaali tarttuu massatelan pintaan puristuen useita  
30 kertoja telojen välisessä nipissä, kun teloja pyöritetään. Teloissa on ruuviuritus materiaalin kuljettamiseksi nipin toiseen päähän. Telat on varustettu lämmönsiirtolaittein.

Seuraavissa esimerkeissä käytetään erilaisia reseptejä ja muokkausmenetelmänä seulapuristinta. Yhteistä kaikille on kemikaaliannostelun tekeminen erätyyppisesti loijupetisekoittimessa. Käytetyistä kemikaaleista riippuen annostelun aikana ja jälkeen voidaan tarvita massan

## 7

jäähdytystä. Myös muokkauslaitteet ovat jäähdytettäviä tai lämmitettäviä. Seulalevypuristinta voidaan käyttää reaktion viimeistelyssä ajamalla massa useita kertoja puristimen läpi. Tämä optimoidaan suhteessa tavoitelaatuun (DP, viskositeetti, suodatusjäännös).

5

Esimerkit 1-7.

Esimerkeissä käytettiin kolmea eri sellutyyppiä ja erilaisia NaOH-määriä ja ureapitoisuuksia. Mekaaninen muokkaus suoritettiin seulalevypuristimella, jossa käytettiin useita läpiajoja.

10

Prosessin laatua arvioitiin analysoimalla alkaaliliuotettua karbamaattiselluliuosta erilaisilla menetelmillä. Tässä käytetään tapauskohtaisesti joitakin tai kalkkia seuraavista menetelmistä:

15

1) Polymerointilaste (DP), joka antaa ennusteen lopputuotteen (kuitujen ja kalvojen) mekaanisille ja fysikaalisille ominaisuuksille ja joka toimii prosessissa laadun valvonnan mittarina. Mitä korkeampi DP-taso on, sen laimeampia lioksia joudutaan käyttämään tietylle virtausvaatimukselle. Ihanne olisi korkea sellukuitupitoisuus ja riittävän alhainen viskositeetti. Edullista olisi, jos DP:tä voitaisiin säätää tapauskohtaisesti (optimoida tuote- ja ajettavuusominaisuudet). Tässä käytetään DP:n määrittämiseen standardin SCAN-CM 15:99 mukaista menetelmää. Menetelmässä määritetään viskositeettisuhde, jonka pohjalta tehdään empiirispohjainen arvio DP:stä (kts. esim J. Gullichsen, H. Paulapuro, Papermaking Science and Technology, Fapet 2000).

20

25

30

2) Tukkeumaluku Kw (suodatusjäämä) kuvaa liukenemalloman aineksen osuutta liuoksessa. Tämä on yleisesti liuoksen laadun mitta ja erityisesti kuitusuuttimen tukkeumataipumuksen mittari. Tämä analyysi tehdään artikkelin H. Sihtola, Paperi ja puu 44 (1962):5, s.295-300 mukaan.

35

3) Liuoksen typpipitoisuus kuvaa substituutioastetta. Substituutioasteella tarkoitetaan sitä, kuinka monta substituenttia keskimäärin on kiinnittynyt yhteen glukosiyksikköön. Tässä käytetään SFS 5505



## 8

mukaista menetelmää (Jäteveden epäorgaanisen ja orgaanisen typen määrittäminen. Modifioitu Kjeldahlmenetelmä, 1988. 1 p).

5 4) Karbamaattisellusta analysoidaan puhtausaste pesemällä ja mittaamalla jäämien osuus.

5) Liuoksen viskositeetti mitataan perinteisellä kuulametelmällä (kts. mainittu Sihtolan artikkeli) ja/tai Brookfield-viskometrilla. Viskositeetin säätö on olennainen työstön (suutinvirtaukset ja yleensä massansiirto) 10 kannalta kuten jo mainittiin PD-analyysin kohdalla.

6) Liuoksen kuitujäämää arvioidaan myös mikroskooppisesti käyttämällä subjektiivista asteikkoa 1-5 siten, että 1: kirkas, täysin kuiduton 15 lios ja 5: samea, erittäin paljon kokonaisia kuituja sisältävä liuos.

Kemikaalien annostelu tehdään leijupetityyppisessä sekoittimessa niin, että massa annostelun aikana liikkuu koko ajan ja kemikaalit lisätään sumumaisesti mahdollisimman suuren homogeenisuuden saavuttamiseksi. Molemmat kemikaalit (urea ja alkalointiaine) annostellaan peräkkäin erikseen. Urea annostellaan sekä kiteenä jauhona että 50 % 20 vesiliuoksena niin, että kokonaiskosteus pysyy taulukossa ilmoitettuna. NaOH annostellaan 40 % vesiliuoksena. Selluloosa on hienojauhettua puusellua.

25 Seulalevymuokkaus tehdään jatkuvatoimisella seulalevylaitteella, jossa syöttö tehdään kaksiruuvisyöttimellä. Syöttömäärä valitaan niin, että materiaalia ei ala kertyä pyörien eteen, päälle tai sivuille vaan kaikki syötetty materiaali puristuu matriisin rei'istä läpi. Matriisin ulosvirtauspuolella materiaali leikataan leikkurilla granulaateiksi. Vaippaa voidaan 30 jäähdyttää ulkopuolisella vesikierrolla.

9

Seulalevypuristuksen prosessi- ja ajoparametrit:

Roikien halkaisija ja pituus D/H mm	3/40
Reikien lkm	120
Reikäjaon sisä-/ulkohalkaisija d/D mm	160/190
Puristinrullien lkm ja halkaisija D1 mm	2/150
Rullan pyörimisnopeus rpm	10-20
Vaipan jäähdtyksen asetustlämpötila T °C	- 5 ...+ 100
Läpiajokertojen lkm	1-20

- 5 Seuraavassa taulukossa on esitetty eri koeajojen sellutyypit (lähtömassan DP), annostelumäärät (kemikaalit suhteessa sellun kuivapainoon), laskettu kokonaisvesipitoisuus ja seulalevymuokkauksen läpiajokertojen lukumäärä:

Koe-numero	Sellutyyppi	NaOH % sellusta	Urea % sellusta	Vesi % koko massasta	Muokkaus kierrokset kpl
1	Koivusellu, DP 950	7	62	21,2	14
2	Koivusellu, DP 950	7	22	22,2	8
3	Koivusellu, DP 950	7	70	20,4	14
4	Eukalyptusliukosellu, DP 600	7	42	18,1	4
5	Eukalyptusliukosellu, DP 600	11	50	20,7	7
6	Eukalyptusliukosellu, DP 600	5	70	22,4	14
7	Havupuuliukosellu, DP 1400	7	70	22,5	10

- 10 Muokkauksen jälkeen reaktio viedään loppuun uunissa, jossa T = 140 °C ja pitoaika t = 4 h ja sitten jauhetaan kiekkojauhimella. Jauhatuksen jälkeen jauhe liuotetaan NaOH-vesiliuoksessa siten, että liuoksen loppuväkevyydeksi tulee 9,6 p-% NaOH. Näin saatujen karbamaattisellujen ominaisuudet ovat seuraavat:

10

Koe Nro	Polyme- rointiaste DP	Tukkau- maluku Kw	Liukoksen viskositeetti (cP) /väkevyy%	Kuulavisko- siteetti s/CCA- väkevyy%	Typpi N%	Puhtaus aste %	Liukoksen laatu
1	220		2740/6	52/6	1,96	63,2	2
2	600				0,15	76,9	5
3	100		596/5,5		2,52	61,2	3
4	250	37500	5500/6	36/9	1,13	76,4	4
5	69	934	265/6	102/10	3,16	67,5	1
6	240	2177		60/7		73,0	1
7	315	1945		38/5		73,0	1

11

L 2

Patenttivaatimukset:

- 5 1. Menetelmä karbamaalliselluloosan valmistamiseksi, jossa menetelmässä selluloosaan imeytetään alkalointiainetta ja ureaa ja suoritetaan selluloosan ja urean välinen reaktio seoksessa, jossa on selluloosaa, nestettä, alkalointiainetta ja ureaa, **tunnettu** siitä, että alkalointiaineen ja urean imeyttämistä selluloosaakuidun ylimkeen asti edistetään ja/tai selluloosan ja urean välinen reaktio ainakin osittain suoritetaan kohdistamalla seokseen mekaanista muokkausta.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että seos saatetaan muokkaukseen kahden toistensa suhteen liikkuvan pinnan väliin.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että muokkauksessa seos puristetaan toisessa pinnasta olevien aukkojen läpi, esim. suorittamalla muokkaus seulapuristimessa (1).
- 20 4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että muokkaus suoritetaan ajamalla seos kahden telan (7,8) muodostaman nipin läpi.
- 25 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ainakin toisen telan pintaan on tehty uritus.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen 2 - 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että samaa seosta kierrätetään useamman kerran kahden toistensa suhteen liikkuvan pinnan väliin.
- 30 7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että nesteen määrä seoksesta on alle 40 %, edullisesti alle 30 %, parhaiten alle 25 % ja kaikkein parhaiten alle 22 %.
- 35 8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että nesteestä yli 50 %, edullisesti yli 70 %, parhaiten yli 90 % ja kaikkein parhaiten olennaisesti kaikki on vettä.

## 12

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alkalointiainetta ja urean vesiliuosta ja kuivaa, jauhe-  
maista ureaa esisekoitetaan selluloosaan siten, että nestemäiset aineet  
lisätään sumuna.

5

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että  
esisekoitus suoritetaan leijupetisekoilimessa.

10

11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tun-  
nettu** siitä, että muokkaus aika on alle 30 min, edullisesti alle 20 min,  
parhaiten alle 15 min ja kaikkein parhaiten alle 10 min.

15

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tun-  
nettu** siitä, että selluloosa on puuselluloosaa tai liukoselluloosaa tai  
linteriä.

20

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tun-  
nettu** siitä, että selluloosa on hienojauhettu raekokoon  $< 2$  mm, par-  
haiten alle 1 mm ja kaikkein parhaiten alle 0,7 mm.

14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tun-  
nettu** siitä, että muokkauksen aikana seoksen lämpötilaa säädetään  
ulkopuolisen lämmitys- tai jäähdytysväliaineen kierron avulla.

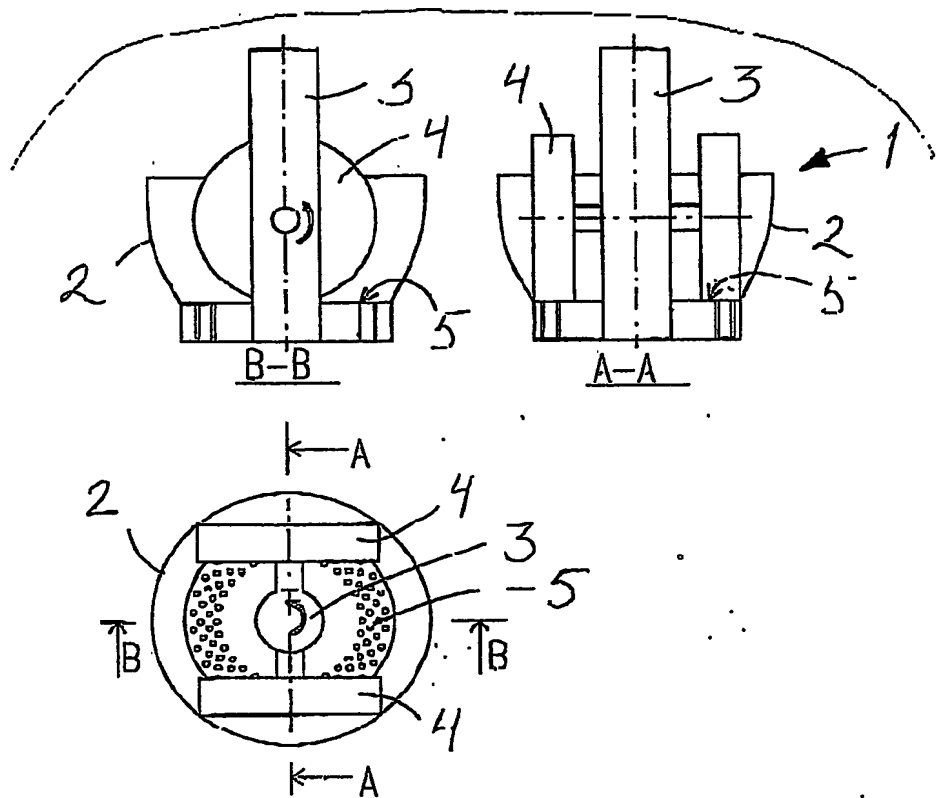
13

L3

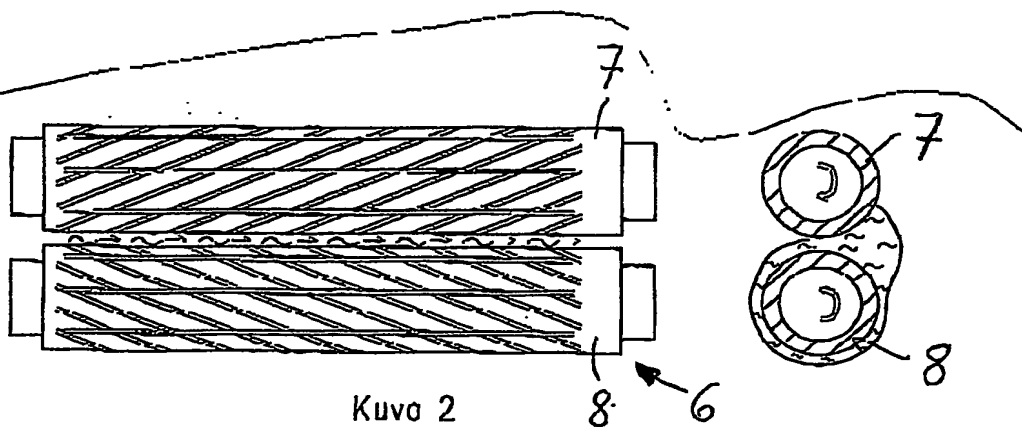
Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää selluloosakarbamaatin valmistamiseksi. Menetelmässä selluloosaan imeytetään alkalointiainetta ja ureaa liuosmuodossa ja mahdollisesti kiinteänä, ja suoritetaan selluloosan ja uran välinen reaktio seoksessa, jossa on selluloosaa, nestettä, alkalointiainetta ja ureaa. Alkalointiaineen ja urean imeyttäminen selluloosaan ja selluloosan ja alkalointiaineen välinen reaktio ainakin osittain suoritetaan muokauslaitteessa. Keksinnön mukaisesti voidaan valmistaa selluloosakarbamaattia ilman ammoniakkia, orgaanisia liuottimia tai muita apuaineita vain pientä määrää vettä väliaineena käyttäen.

L4



Kuva 1



Kuva 2